

CROSS-LINKABLE OR CURABLE POLYLACTONE COMPOSITION, CROSS-LINKED OR CURED MOLDING MADE THEREFROM AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF

Publication number: WO9703130

Publication date: 1997-01-30

Inventor: WATANABE KAZUSHI (JP)

Applicant: DAICEL CHEM (JP); WATANABE KAZUSHI (JP)

Classification:




- **International:** A61K6/10; C08G63/91; C08J3/24; C08K5/00; C08L67/04; C08L101/16; A61K6/10; C08G63/00; C08J3/24; C08K5/00; C08L67/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08L67/04; C08F2/44; C08G18/42; C08G59/40; C08G63/91; C08K5/00

- **European:** A61K6/10; C08G63/91B; C08K5/00P2; C08L67/04





Application number: WO1996JP01920 19960710

Priority number(s): JP19950196974 19950710; JP19950196975 19950710

Also published as:

 EP0780437 (A1)
 US5889140 (A1)
 EP0780437 (A4)

Cited documents:

 JP60215018
 JP60120716
 JP5279445
 JP61241354

Report a data error here

Abstract of WO9703130

A cross-linkable polylactone composition comprising 100 parts by weight of a polylactone (A) having a number-average molecular weight of 10,000 to 300,000 and 0.1 to 30 parts by weight of a cross-linking monomer (B) which can constrain the molecular chain of the polylactone (A) when irradiated with an active radiation or heated; a process for producing a cross-linked polylactone molding by melting the above composition at a temperature not causing the cross-linking of the composition, molding the melt and cross-linking the obtained molding by irradiation with an active radiation or heating; and a cross-linked molding produced by this process. Further, a cured polylactone molding having similar properties to those of the above cross-linked molding can also be produced from a curable polylactone composition comprising a polylactone composition (X) comprising a specific polylactone (C) and a polyhydric alcohol (D) and a specific curing agent (Y). These moldings are biodegradable and superior to uncross-linked or uncured polylactones in mechanical strength, heat resistance, oil resistance, wear resistance and so on. Further, when an external force is applied to the molding in a state softened by heating, the molding is deformed while exhibiting rubber elasticity; when the deformed molding is as such cooled, the resulting solid keeps the deformed shape; and when the solid is softened again by heating, the original shaped is restored. Thus, the moldings have shape-memory properties and therefore are useful as the material of patient-fixing seat for radiation therapy, model-making material for wig, modeling material for teeth, gypsum and so on.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(51) 国際特許分類6 C08L 67/04, C08K 5/00, C08G 63/91, 59/40, 18/42, C08F 2/44	A1	(11) 国際公開番号 WO97/03130 (43) 国際公開日 1997年1月30日(30.01.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/01920 (22) 国際出願日 1996年7月10日(10.07.96) (30) 優先権データ 特願平7/196974 1995年7月10日(10.07.95) JP 特願平7/196975 1995年7月10日(10.07.95) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒590 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 渡辺一司(WATANABE, Kazushi)[JP/JP] 〒739-06 広島県大竹市玖波4-4-2 Hiroshima, (JP) (74) 代理人 弁理士 三浦良和(MIURA, Yoshikazu) 〒101 東京都千代田区岩本町2丁目5番12号 サカエビル Tokyo, (JP)		(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (DE, ES, FR, GB, NL). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: CROSS-LINKABLE OR CURABLE POLYLACTONE COMPOSITION, CROSS-LINKED OR CURED MOLDING MADE THEREFROM AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF (54) 発明の名称 架橋性もしくは硬化型ポリラクトン系組成物、それから得られるポリラクトン系架橋もしくは硬化型成形体およびポリラクトン系架橋もしくは硬化型成形体の製造方法 (57) Abstract A cross-linkable polylactone composition comprising 100 parts by weight of a polylactone (A) having a number-average molecular weight of 10,000 to 300,000 and 0.1 to 30 parts by weight of a cross-linking monomer (B) which can constrain the molecular chain of the polylactone (A) when irradiated with an active radiation or heated; a process for producing a cross-linked polylactone molding by melting the above composition at a temperature not causing the cross-linking of the composition, molding the melt and cross-linking the obtained molding by irradiation with an active radiation or heating; and a cross-linked molding produced by this process. Further, a cured polylactone molding having similar properties to those of the above cross-linked molding can also be produced from a curable polylactone composition comprising a polylactone composition (X) comprising a specific polylactone (C) and a polyhydric alcohol (D) and a specific curing agent (Y). These moldings are biodegradable and superior to uncross-linked or uncured polylactones in mechanical strength, heat resistance, oil resistance, wear resistance and so on. Further, when an external force is applied to the molding in a state softened by heating, the molding is deformed while exhibiting rubber elasticity; when the deformed molding is as such cooled, the resulting solid keeps the deformed shape; and when the solid is softened again by heating, the original shaped is restored. Thus, the moldings have shape-memory properties and therefore are useful as the material of patient-fixing seat for radiation therapy, model-making material for wig, modeling material for teeth, gypsum and so on.		

(57) 要約

数平均分子量が10,000~300,000の範囲にあるポリラクトン (A) 100重量部に対して、活性エネルギー線の照射によりまたは加熱によりポリラクトン (A) の分子鎖を拘束できる架橋性単量体 (B) 0.1~30重量部を配合してなる架橋性ポリラクトン系組成物、前記架橋性ポリラクトン系組成物を架橋しない温度に溶融して成形した後、活性エネルギー線の照射によりまたは加熱により架橋するポリラクトン系架橋成形体の製造方法、および前記で得られるポリラクトン系架橋成形体が提供される。また所定のポリラクトン (C) と多価アルコール (D) からなるポリラクトンまたはポリラクトン組成物 (X) と所定の硬化剤 (Y) とからなる硬化性ポリラクトン系組成物からも、同様な性状を有する硬化型ポリラクトン系成形体が得られる。

得られるこれらの成形体は生分解性を有し、未架橋もしくは未硬化のポリラクトンと比較して機械的強度、耐熱性、耐油性、耐摩耗性等の諸物性に優れ、加熱した軟化時に外力を加えるとゴム弾性を示しながら変形し、変形したまま冷却固化するとその変形形状を保つが、再度加熱して軟化すると初期の成形体の形状に復元しようとする形状記憶性を有するので、放射線治療用患者固定シート、かつら製作用型取り材料、歯形型取り材料、ギブス等に使用できる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AU	オーストラリア	EE	エストニア	KR	セリビア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	ES	スペイン	LR	レソト	SE	スウェーデン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FI	フィンランド	LS	リトアニア	SG	シンガポール
BB	バルバドス	FR	フランス	LT	リトアニア	SI	スロベニア
BE	ベルギー	GB	イギリス	LU	ルクセンブルグ	SK	スロバキア
BG	ブルガリア	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BJ	ベナン	GN	ギニア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャド
BS	バハマ	HU	ハンガリー	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MK	マケドニア共和国	TJ	タジキスタン
CC	中東	IL	イスラエル	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MN	モンゴル	TR	トルコ
CH	スイス	JP	日本	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボワール	KE	ケニア	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NE	ニジェール	US	アメリカ合衆国
CU	キューバ	KR	大韓民国	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NO	ノルウェー	VN	ベトナム
				NZ	ニュージーランド		

明 細 書

発明の名称 架橋性もしくは硬化型ポリラクトン系組成物、それから得られるポリラクトン系架橋もしくは硬化型成形体およびポリラクトン系架橋もしくは硬化型成形体の製造方法

技術の分野

本発明は架橋性もしくは硬化型ポリラクトン系組成物、それから得られるポリラクトン系架橋もしくは硬化型成形体、その製法およびその用途に関する。

本発明により提供されるポリラクトン系架橋もしくは硬化型成形体は、生分解性を有するほか、未架橋もしくは未硬化のラクトン重合体（ポリラクトン）と比較して機械的強度、耐熱性、耐油性、耐磨耗性等の諸物性に優れ、再度加熱して軟化させた時に外力を加えるとゴム弾性を示しながら変形し、その変形した状態で冷却すると固化してその変形形状を保つが、再び加熱して軟化すると初期の成形体の形状に復元しようとする、いわゆる形状記憶性を有する。従って、これらの性状を利用した各種用途が提供される。

背景技術

特開平5-279445号公報には、ポリカプロラクトン100重量部に対して、多価イソシアネート0.1～5重量部を熔融混練し、少量のウレタン結合を含むポリカプロラクトン組成物のフィルム成型品、糸等が製造できることが記載されている。

上記特開平5-279445号に記載の技術では、ゲルが存在すると、フィルムにフィッシュアイが生じたり、糸切れ、またはゲルが吐出口等に留まることによる成形加工性の低下等の数多くの問題が生じるため、多価イソシアネートの添加量はポリカプロラクトン100重量部に対して、5重量部以下と記載されている。このような従来の公知技術においては、ポリラクトンが架橋もしくは硬化し

ている成形品例はなく、ポリラクトンの末端水酸基を少量のイソシアネートと反応させることにより、熔融張力の向上を図る等の部分的な改善のみが考慮されていた。その為、満足できるレベルでの加熱した軟化時のゴム弾性や形状記憶性を有するポリラクトンは未だ得られておらず、これらの新規な機能を要求される用途開拓は、当然殆どなされていなかった。

発明の開示

本発明者は上記課題、すなわち（１）満足できるレベルでの加熱軟化時のゴム弾性や形状記憶性を有するポリラクトン系成形体を得ること、および（２）上記ポリラクトン系成形体の効率的な製造方法の確立を図るために鋭意検討した結果、数平均分子量が１０，０００～３００，０００の範囲にあるポリラクトンと特定の架橋性単量体（Ｂ）を用いて形成される架橋構造によって、ポリラクトンの分子鎖を拘束することにより、上記機能を有したポリラクトン系架橋成形体が得られること、およびこれらのシート、フィルム、繊維、トレイ、ボトル、袋等の成形体の製造方法を見出した。ここでポリラクトンの分子鎖の拘束の程度は、具体的には、得られるポリラクトン系架橋成形体の形状記憶性を表す後記の「復元率」で表すことができ、本発明における「拘束」とは、その復元率が８０％以上であることを意味する。

また同様に本発明者は、硬化されたポリラクトンについて鋭意検討した結果、特定のラクトン系組成物中の水酸基と反応する特定の各種硬化剤を配合した硬化性ポリラクトン系組成物を用いて成形することにより、機械的強度、耐熱性、耐油性、耐摩耗性等の諸物性に優れ、かつ形状記憶性を有するシート、ボトル、フィルム等の硬化型ポリラクトン系成形体が見いだし、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明の第一によれば、数平均分子量が１０，０００～３００，００

0の範囲にあるポリラクトン（A）100重量部に対して、活性エネルギー線の照射によりまたは加熱によりポリラクトン（A）の分子鎖を拘束できる架橋性単量体（B）0.1～30重量部を配合してなる架橋性ポリラクトン系組成物が提供される。

また本発明の第二によれば、前記架橋性ポリラクトン系組成物を架橋しない温度で熔融して成形した後、活性エネルギー線の照射によりまたは加熱により架橋することを特徴とするポリラクトン系架橋成形体の製造方法が提供される。

また本発明の第三によれば、前記により得られるポリラクトン系架橋成形体が提供される。

さらに本発明の第四によれば、前記ポリラクトン系架橋成形体の各種用途、例えば放射線治療用患者固定シート、かつら製作用型取り材料、歯形型取り材料、ギプスおよび生分解性環境放置型成形体が提供される。

また本発明の第五によれば、数平均分子量が10,000～200,000、1g当たりの水酸基モル数が 1×10^{-5} ～ 5×10^{-4} モルの範囲にあるポリラクトン（C）20～100重量%と数平均分子量が10,000未満である多価アルコール（D）0～80重量%（（C）と（D）の合計は100重量%）とからなるポリラクトンまたはポリラクトン組成物（X）、および、多官能イソシアネート類、多官能エポキシ類、多官能カルボン酸類およびメラミン化合物から選択される1種以上の硬化剤（Y）、とからなる硬化性ポリラクトン系組成物。

また本発明の第六によれば、第五の硬化性ポリラクトン系組成物を温度範囲100～250℃で成形し、または成形後に100～250℃に再加熱することを特徴とする硬化型ポリラクトン系成形体の製造方法が提供される。

また本発明の第七によれば、前記により得られる硬化型ポリラクトン系成形体、とりわけクロロホルム不溶ゲル成分量が30重量%を上回る硬化型ポリラクトン系成形体が提供される。

さらに本発明の第八によれば、前記硬化型ポリラクトン系成形体の各種用途、

例えば放射線治療用患者固定シート、かつら製作用型取り材料、歯形型取り材料、ギブスおよび生分解性環境放置型成形体が提供される。

発明を実施するための最良の形態

〔１〕 以下、本発明の架橋性ポリラクトン系組成物、ポリラクトン系架橋成形体、その用途について説明する。

本発明の架橋性ポリラクトン系組成物に用いるポリラクトン（Ａ）は、開始剤と呼ばれるアルコール等の活性水素を有する化合物を用いてラクトン単量体を開環付加重合させる公知の方法により得られる。ここで開始剤とは、水酸基、アミノ基、チオール基等を分子内に有する化合物であればよく、特に制限を受けないが、一般的にはアルコール化合物が使用される。前記アルコール化合物の具体例としては、メタノール、エタノール、ブタノール等の脂肪族アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等のグリコールおよびトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールが挙げられる。

前記のラクトン単量体としては、環状エステル化合物であるラクトン化合物すべてを含み得るが、具体的には ϵ -カプロラクトン、４-メチルカプロラクトン等のメチル化カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、メチル化バレロラクトン、 β -プロピオラクトン、ブチロラクトンおよびこれらの混合物が例示される。

前記開始剤およびラクトン単量体を原料として製造され、本発明で用いられるポリラクトン（Ａ）の数平均分子量は１０，０００～３００，０００、好ましくは４０，０００～２００，０００、更に好ましくは６０，０００～１５０，００

0の範囲である。上記分子量が10,000未満の場合は、本発明の目的物である多種架橋成形品を製造することが困難であり、製造されたとしても機械的強度は著しく低くなり、逆に300,000を上回る場合には、熔融粘度が高すぎて成形加工性が低減するため好ましくない。

本発明における架橋性単量体(B)は、ポリラクトンに配合・混合され、活性エネルギー線の照射によりまたは加熱によりポリラクトンを架橋できる単量体であれば特に制限を受けない。このような架橋性単量体(B)は1種類の化合物からなっている也好く、2種類以上の化合物の混合物であってもよい。架橋性単量体(B)は、それ単独で、または必要に応じて適切な開始剤、触媒、安定剤等と共に配合・混合される。

架橋性単量体(B)の具体例としては、多官能アクリル系単量体(B₁)、多官能イソシアネートと多官能アルコールの混合単量体(B₂)、多官能イソシアネートと多官能アミンの混合単量体(B₃)、多官能アリル系単量体、多官能エポキシと多官能カルボン酸または多官能アミンとの各混合単量体、メラミンと多官能アルコールまたはホルムアルデヒドとの各混合単量体等が挙げられる。

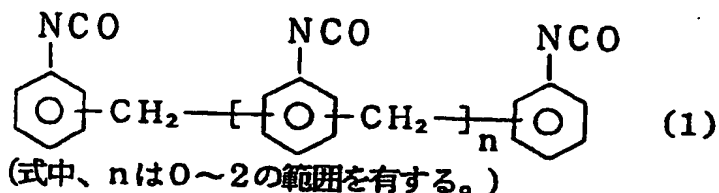
多官能アクリル系単量体は、(メタ)アクリロイル基を複数有するものであり、具体例としてはエチレンオキシド(EO)変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ

(メタ) アクリレート、プロピレンオキシド (PO) 変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリス (アクリロキシエチル) イソシアヌレート、トリス (メタクリロキシエチル) イソシアヌレートおよびこれらの混合物が一般的である。特にトリス (アクリロキシエチル) イソシアヌレート、すなわちトリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌル酸のトリアクリル酸エステルは、皮膚刺激性が低く、好ましく使用できる。

なお、(メタ) アクリレートとは、アクリレートまたはメタクリレートの何れかを示す。

多官能イソシアネートはイソシアネート基を複数有する化合物であり、具体例としては、炭化水素ジイソシアネート (例えばアルキレンジイソシアネート、アリーレンジイソシアネートおよび脂環族ジイソシアネート) ならびに公知のトリイソシアネートおよびポリメチレンポリ (フェニレンイソシアネート) が挙げられる。好適なジイソシアネートとしては、1, 2-ジイソシアナトエタン、1, 4-ジイソシアナトブタン、2, 4-ジイソシアナトトルエン (2, 4-TDI)、2, 6-ジイソシアナトトルエン (2, 6-TDI)、3, 5-ジイソシアナト-*o*-キシレン、4, 6-ジイソシアナト-*m*-キシレン、2, 6-ジイソシアナト-*p*-キシレン、2, 4-ジイソシアナト-1-クロロベンゼン、2, 4-ジイソシアナト-1-ニトロベンゼン、2, 5-ジイソシアナト-1-ニトロベンゼン、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート、水添MDI、ポリメリックMDI、ポリメチレンポリ (フェニレンイソシアネート) およびこれらのイソシアヌレート並びに上記の混合物が挙げられ、特に80重量%の2, 4-ジイソシアナトトルエンと20重量%の2, 6-ジイソシアナトトルエンの混合物(「TDI 80/20」)、80重量%のTDI 80/20と20重量%の下記式 (1) で示される重合ポリメチレン (ポリフェニレンイソシアネー

ト) の混合物および上記のイソシアネートの環状3量体であるイソシアヌレートが用いられる。



多官能イソシアネートまたはメラミンと共に用いられる多官能アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパンおよびこれらの混合物が挙げられる。

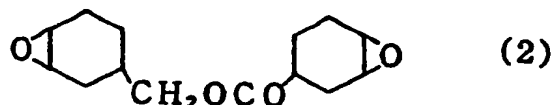
多官能イソシアネートまたは多官能エポキシと共に用いられる多官能アミンとしては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、エチレンオキサイド変性ジエチレントリアミン、エチレンオキサイド変性トリエチレントトラミン、ジエチルアミノプロピルアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンおよびこれらの混合物がある。

多官能アリル系単量体としては、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、ジアリルベンゼンホスフォネートおよびこれらの混合物等がある。

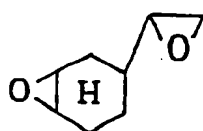
多官能エポキシとしてはエポキシ基を複数有する化合物であり、グリシジル(メタ)アクリレート等のラジカル重合性を有するエポキシ化合物をラジカル重成分として含有する各種ポリマー、エラストマーの二重結合をエポキシ化した

エポキシ化エラストマー、グリシジルエーテル等のジエポキシ化合物や公知のエポキシ樹脂が挙げられる。

より具体的には、日本石油（株）製グリシジルメタクリレート変性ポリエチレン（レクスパール）、日本油脂（株）製グリシジルメタクリレートスチレン共重合体（マーブループ）、グリシジルメタクリレート変性スチレンーブタジエン共重合体、油化シェルエポキシ（株）製ビスフェノールA／エビルロルヒドリン型エポキシ樹脂（エピコート）、チバガイギー社製ビスフェノールA／エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂（アラルダイト）および脂環式エポキシ基を分子内に含有する化合物、例えば下記式（2）で示される3，4－エポキシシクロヘキシルメチルー3'，4'－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート〔ダイセル化学工業（株）製、セロキサイド2021等〕、下記式（3）で示される同ラクトン変性物、さらに、下記式（4）または（5）で示される脂環式ジまたはトリエポキシド、下記式（6）で示される脂環式テトラエポキシド、さらにシクロヘキサン環に側鎖としてエポキシ基／ビニル基／エステル基のいずれか一つを有するユニットがエーテル結合で連結された構造を有する脂環式エポキシ樹脂〔ダイセル化学工業（株）製、EHPE-3150等〕、アラルダイト6097、6084および6071のような第2級水酸基を有するエポキシ樹脂をラクトン変性して第1級水酸基に変性したエポキシ樹脂〔ダイセル化学工業（株）製、ブラクセルG／特公昭62-1607号公報に開示されている〕等が挙げられる。なお、式（5）および（6）中の n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 は、各々0または10の整数である。

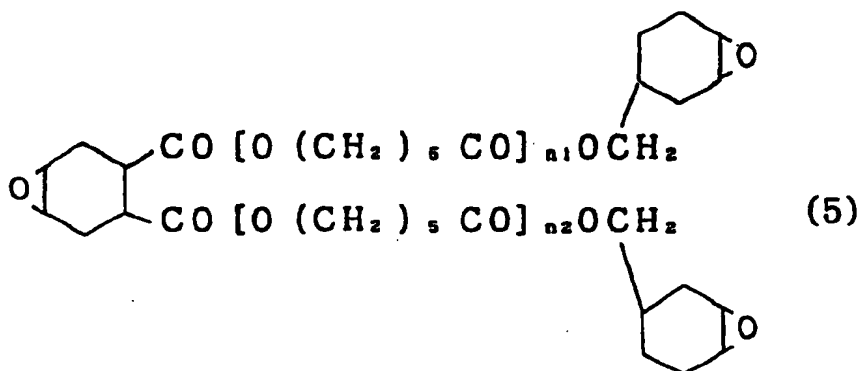


(式中、bは整数である。ダイセル化学工業(株)製、セロキサイド2080)



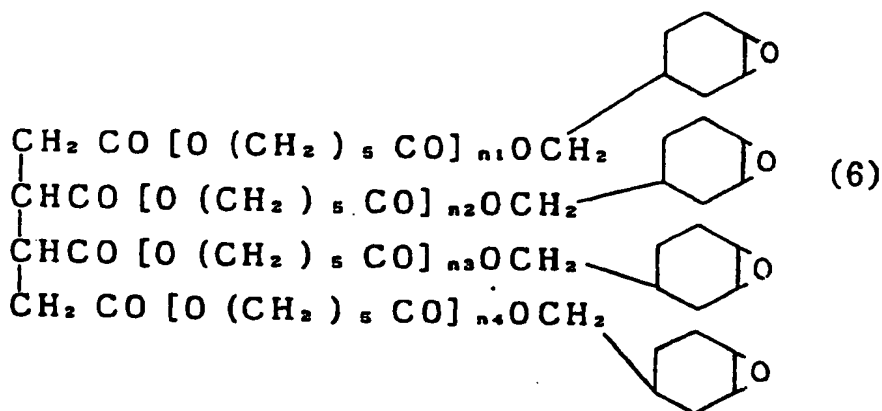
(4)

[ダイセル化学工業 (株) 製、セロキサイド3000]



(5)

[ダイセル化学工業 (株) 製の脂環式エポキシ樹脂、エポリドGT-300]



(6)

[ダイセル化学工業 (株) 製の脂環式エポキシ樹脂、エポリドGT-400]

多官能エポキシと共に用いられる多官能カルボン酸類としては、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物など多価カルボン酸誘導体およびこれらの多価カルボン酸を骨格に有するポリマーが挙げられ、具体的にはテレフタル酸、フタル酸、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸などの2価カルボン酸やこれらの無水物、ベンゼントリカルボン酸、シクロヘキサントリカルボン酸、ナフタレントリカルボン酸、ヘキサントリカルボン酸などの3価カルボン酸やこれらの無水物、無水ピロメリット酸、スチレンー無水マレイン酸共重合体やアクリル酸共重合アクリル樹脂、無水マレイン酸変性ポリオレフィンエラストマーなどの各種多価カルボン

酸類により変性したポリマーが挙げられる。

メラミン化合物としては、主にメラミンを直接用いるが、メラミンと多価アルコールを一部縮合したオリゴマーをメラミン化合物として用いることも可能である。

架橋性単量体 (B) と共に必要に応じて混合される開始剤、触媒、安定剤としては、例えば活性エネルギー線として、紫外線を用いる場合は、アセトフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系等の光開始剤や光開始助剤、増感剤等が、加熱によるラジカル重合の場合は、パーオキサイドやアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 等のラジカル開始剤やフェノール系、チオエーテル系等の重合禁止剤が、多官能イソシアネートと多官能アルコールとの反応の場合はジブチルスズジラウレート等のスズ系触媒が、多官能エポキシと多官能カルボン酸との反応の場合は、3級アミンやイミダゾール等の触媒が挙げられる。

本発明のポリラクトン系架橋成形体の製造方法としては、特に制限を受けないが、ポリラクトン (A) 100重量部に対して、架橋性単量体 (B) を0.1～30重量部、好ましくは0.2～20重量部、更に好ましくは0.3～10重量部を配合し、架橋しない温度で熔融混練して架橋性ポリラクトン系組成物とし、これをシート、フィルム、繊維、トレイ、ボトル、袋等の各種成形体を成形した後、活性エネルギー線を照射しまたは加熱して、組成物に含まれる架橋単量体 (B) によりポリラクトンを架橋する方法が挙げられる。

上記の架橋性単量体 (B) の配合量が0.1重量%未満の場合は、ポリラクトン (A) の分子鎖を拘束するには不十分で、上記で架橋により得られる各種成形体を再加熱して軟化した時のゴム弾性、あるいは同じく架橋により得られる各種成形体を再加熱して軟化し、変形したまま冷却し、再び加熱して軟化したときに元の成形体の形状に戻ろうとする性質 (形状記憶性) が満足できるレベルでなく、

逆に30重量%を上回る場合には、得られるポリラクトン系架橋体が剛直になりすぎて、靱性が低下する傾向があるため好ましくない。

架橋性ポリラクトン系組成物を製造するために使用する溶融混練機または成形機については、公知のものが問題なく使用できる。例えば溶融混練機としては押出機、ニーダー、ロール、ミキサー等が、また成形機としては、押出成形機、圧縮成形機、真空成形機、ブロー成形機、Tダイ型成形機、射出成形機、インフレーション成形機等が挙げられる。

溶融混練機または成形機において、混合物が受ける温度は架橋しない温度であることが必要であり、通常100℃未満であり、好ましくは50℃以上、100℃未満である。

本発明のポリラクトン系架橋成形体を製造するための活性エネルギー線の実例としては、紫外線(UV)および電子線(EB)等が例示でき、公知の装置を用いて、問題なく照射することができる。電子線(EB)の場合の加速電圧としては100～5,000KV、照射線量としては0.1～30Mradの範囲が適当である。

加熱によって架橋性単量体によりポリラクトンを架橋する場合は、加熱によって得られる成形体に変形しないように支持体に載せるか、挟持具で挟むことにより固定し、100～250℃、好ましくは120～250℃、更に好ましくは180～200℃の温度範囲で実施する。

上記の架橋反応は100℃未満では、殆ど反応しないか、反応速度が遅く、非常に長い時間を費し、逆に250℃を越えると、本発明のポリラクトン系架橋体が着色したり、劣化することもあるため好ましくない。架橋反応時間は0.5～30分、好ましくは1～20分、更に好ましくは2～15分の範囲であり、0.5分未満では架橋反応が不十分であり、逆に30分を上回る場合は、必要以上に時間を費し、無意味であることから好ましくない。

また本発明のポリラクトン系架橋体は、ポリラクトン（A）と架橋性単量体（B）から形成されるが、使用用途によっては、他の物質を適当な時期に混合または塗布することにより問題なく実施できる。

上記物質としては、ガラス繊維、ガラスビーズ、金属粉末、タルク、マイカ、シリカ等の無機充填剤、顔料、各種安定剤、難燃剤、帯電防止剤、防カビ剤、可塑剤、粘性付与剤等の添加剤、熱可塑性樹脂および硬化性オリゴマー等が例記できる。

本発明により得られるポリラクトン系架橋成形体はポリラクトンを主体とした組成物を活性エネルギー線または加熱により架橋して得られるものであり、この成形体は生分解性を示す上、機械的強度、耐熱性、耐油性、耐磨耗性等の諸物性に優れ、更に40～100℃に加熱して軟化状態とした時に外力を加えるとゴム弾性を示しながら変形し、変形したまま冷却固化するとその形状を保つが、外力を加えないで再度加熱し軟化状態とすると初期の形状に復元しようとするいわゆる形状記憶性を有する。従って、これらの性質を利用した各種用途に応用できる。スキー靴、かつら、歯型等の製作時に使用する型取り材料、放射線治療時に患者の頭部等が動かないように固定する放射線治療用患者固定シートやギブスのような医療用材料、自然環境に放置される機会が多いかあるいは再利用が困難な成形体である製品、例えばオストミーバック、創傷包帯剤、包帯具、おむつ、生理用ナプキン、タンポン、紙おむつ、生ゴミ処理袋、身体排泄物用袋、採尿袋、ランドリーバック、医療用廃棄物用容器、農業用フィルム、道路建設等で土砂が崩れないように固定する建設用シート、軍隊で使用する各種容器、農薬、肥料用ボトルや袋および中～大型の海外輸出品などに傷や破損が生じないようにする包装用フィルム等の数多くの用途に、生分解性環境放置型製品の成形材料として使用できる。

形状記憶性の利用方法をギブスおよび放射線治療用患者固定シートを例にとり説明する。患部の精巧精密な型を取るため、または患者の頭部を完全に固定するため顔にポリラクトン系架橋成形体であるシートを加熱して軟化させ密着させるが、軟化している時間が短く密着しないで冷却固化してしまったり、あるいは伸ばしすぎてしまった場合、その不具合な部分のみ加熱して局部的に収縮させる必要がある。このような場合に、本発明のポリラクトン系架橋成形体からなるこれらシート製品を用いることにより、局部的に再加熱してその部分が一旦元の形状に戻ろうとする性質を利用し、容易に目的を達成できる。

歯形型取り材料について説明すると、型取りに十分な厚みを有するポリラクトン系架橋成形体からなるシートの小片を加熱して軟化させた状態、例えば約60℃で歯の間に挿入し、噛み合わせて冷却し歯形を取ることができる。必要ならば、歯形を取った型を再度加熱し軟化させれば、歯形を取る前のシート小片の形状に戻るので、再度加熱して軟化して歯形をとることもできる。

なお、本発明における形状記憶性は下記実施例に示す方法で測定される復元率で表示でき、80%以上のもの、特に90%以上のものが好ましい。

〔2〕 以下、本発明の硬化性ポリラクトン系組成物、硬化型ポリラクトン系成形体、その製法について説明する。

本発明の硬化型ポリラクトン系成形体は、ポリラクトン（C）と多価アルコール（D）からなるポリラクトンまたはポリラクトン組成物（X）および硬化剤（Y）から硬化性ポリラクトン系組成物とし、これを成形する際の加熱によりポリラクトンまたはポリラクトン組成物（X）中に存在する水酸基と硬化剤（Y）を反応させることにより得られる。

前記のポリラクトン（C）は、数平均分子量が10,000～200,000、

1 g 当たりの水酸基モル数が $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルの範囲である、直鎖状または放射状のポリラクトンである。前記のポリラクトンの製造方法は公知であるが、例えば開始剤と呼ばれるアルコール等の活性水素を有する化合物からラクトン単量体を開環付加重合することで得られる。ここでの開始剤とは、水酸基、アミノ基、チオール基等を分子内に有する化合物であれば、特に制限を受けないが、一般的にはアルコール化合物が使用される。

前記アルコール化合物の具体例としては、メタノール、エタノール、ブタノール等の脂肪族アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリオール等のグリコールおよびトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリンペンタエリスリトール等の多価アルコールが挙げられる。中でも、本発明において使用される開始剤として好ましいものは、各種グリコール、トリメチロールプロパンやペンタエリスリトール等の3～4官能アルコールおよびこれらの混合物が挙げられる。その理由としては、本発明の硬化型ポリラクトン系成形体の有する優れた物性を得るためには、架橋点距離や架橋密度等の架橋構造を適切な範囲にする必要があり、上記の開始剤を用いて製造されたポリラクトンを用いることが、架橋構造を制御し易いことが挙げられる。

前記のラクトン単量体としては、環状エステル化合物であるラクトン化合物すべてを含み得るが、具体的には ϵ -カプロラクトン、4-メチルカプロラクトン等のメチル化カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、メチル化バレロラクトン、 β -プロピオラクトン、ブチロラクトンおよびこれらの混合物が例示される。

本発明に使用するポリラクトン (C) の数平均分子量は10,000～200,000であり、好ましくは20,000～150,000、さらに好ましくは40,000～100,000の範囲である。上記数平均分子量が10,000未

満の場合は、本発明の硬化型ポリラクトン系成形体の引裂強度および引張伸度等の機械的強度が低下し、数平均分子量が200,000を上回る場合には、ポリラクトン(C)の水酸基濃度が低下し、硬化剤(Y)との反応性が低下するため十分に硬化が進行しなくなるため好ましくない。

ポリラクトン(C) 1g当たりの水酸基モル数は $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルであり、好ましくは $2 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-4}$ モル、さらに好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$ モルの範囲である。上記範囲が 1×10^{-5} モル未満の場合は、十分に硬化が進行しなくなるため好ましくなく、逆に 5×10^{-4} モルを上回る場合には、引裂強度および引張伸度等の機械的強度が低下するため好ましくない。

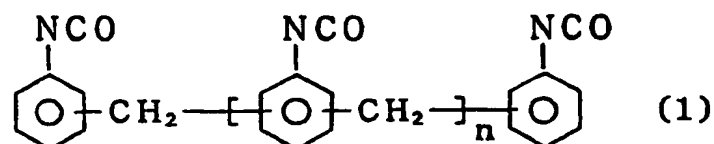
本発明における数平均分子量が10,000未満である多価アルコール(D)としては、特に限定を受けないが、具体的に列挙するとエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、またはこれらにラクトン単量体、エチレンオキサイドまたはテトラヒドロフラン等の環状エーテルを付加重合したオリゴマーである。前記の多価アルコール(D)は、本発明の硬化型ポリラクトン系成形体の架橋密度を増加するために添加するものであり、数平均分子量が10,000を上回ると、架橋密度を増加させる効果が著しく低減するため添加する意味がない。

本発明におけるポリラクトンまたはポリラクトン組成物(X)は、ポリラクトン(C) 20~100重量%、多価アルコール(D) 0~80重量% (両者の合計は100重量%) からなるが、ポリラクトンまたはポリラクトン組成物(X)中のポリラクトン(C)の占める割合は、好ましくは60~100重量%、さらに好ましくは70~100重量%の範囲である。多価アルコール(D)の割合が増えるにしたがって、本発明の硬化型ポリラクトン系成形体の架橋密度が増加するが、逆に耐衝撃性、引張伸度、成形加工性、生分解性等の物性が損なわれる傾向にあり、多価アルコール(D)の割合が80重量%を上回ると上記の物性が著

しく低減するため好ましくない。

本発明における硬化剤（Y）とは、多官能イソシアネート類、多官能エポキシ類、多官能カルボン酸類およびメラミン化合物から選択される1種以上の化合物を示す。

多官能イソシアネートはイソシアネート基を複数有する化合物であり、具体例としては、炭化水素ジイソシアネート（例えばアルキレンジイソシアネート、アリーレンジイソシアネートおよび脂環族ジイソシアネート）ならびに公知のトリイソシアネートおよびポリメチレンポリ（フェニレンイソシアネート）が挙げられる。好適なジイソシアネートとしては、1, 2-ジイソシアナトエタン、1, 4-ジイソシアナトブタン、2, 4-ジイソシアナトトルエン（2, 4-TDI）、2, 6-ジイソシアナトトルエン（2, 6-TDI）、3, 5-ジイソシアナト-*o*-キシレン、4, 6-ジイソシアナト-*m*-キシレン、2, 6-ジイソシアナト-*p*-キシレン、2, 4-ジイソシアナト-1-クロロベンゼン、2, 4-ジイソシアナト-1-ニトロベンゼン、2, 5-ジイソシアナト-1-ニトロベンゼン、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、水添MDI、ポリメリックMDI、ポリメチレンポリ（フェニレンイソシアネート）およびこれらのイソシアヌレート並びに上記の混合物が挙げられ、特に80重量%の2, 4-ジイソシアナトトルエンと20重量%の2, 6-ジイソシアナトトルエンの混合物（「TDI 80/20」）、80重量%のTDI 80/20と20重量%の下記式（1）で示される重合ポリメチレン（ポリフェニレンイソシアネート）の混合物および上記のイソシアネートの環状3量体であるイソシアヌレートが用いられる。

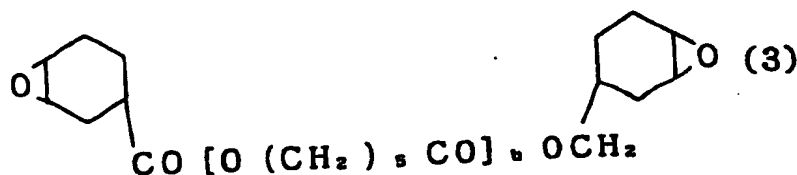
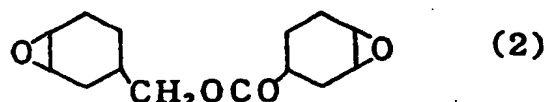


(式中、nは0～2の範囲を有する。)

多官能エポキシとしてはエポキシ基を複数有する化合物であり、グリシジル(メタ)アクリレート等のラジカル重合性を有するエポキシ化合物をラジカル重合成分として含有する各種ポリマー、エラストマーの二重結合をエポキシ化したエポキシ化エラストマー、グリシジルエーテル等のジエポキシ化合物や公知のエポキシ樹脂が挙げられる。

より具体的には、日本石油(株)製グリシジルメタクリレート変性ポリエチレン(レクスパール)、日本油脂(株)製グリシジルメタクリレートスチレン共重合体(マーブループ)、グリシジルメタクリレート変性スチレンブタジエン共重合体、油化シェルエポキシ(株)製ビスフェノールA/エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂(エピコート)、チバガイギー社製ビスフェノールA/エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂(アラルダイト)および脂環式エポキシ基を分子内に含有する化合物、例えば下記式(2)で示される3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート[ダイセル化学工業(株)製、セロキサイド2021等]、下記式(3)で示される同ラクトン変性物、さらに、下記式(4)または(5)で示される脂環式ジまたはトリエポキシド、下記式(6)で示される脂環式テトラエポキシド、さらにシクロヘキサン環に側鎖としてエポキシ基/ビニル基/エステル基のいずれか一つを有するユニットがエーテル結合で連結された構造を有する脂環式エポキシ樹脂[ダイセル化学工業(株)製、EHPE-3150等]、アラルダイト6097、6084および6071のような第2級水酸基を有するエポキシ樹脂をラクトン変性して第1級水酸基に変性したエポキシ樹脂[ダイセル化学工業(株)製、ブラクセ

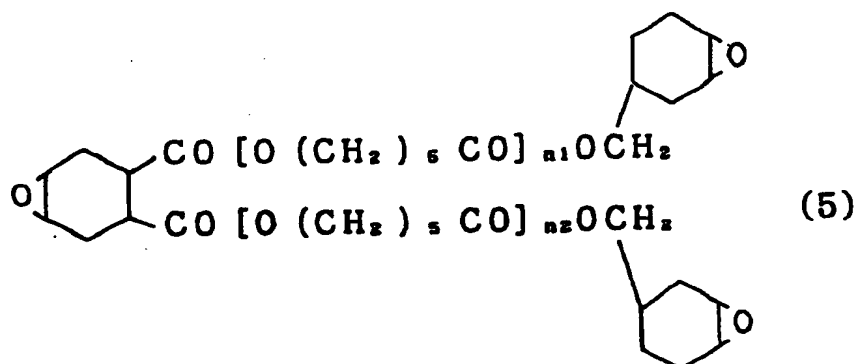
ルG／特公昭62-1607号公報に開示されている]等が挙げられる。なお、式(5)および(6)中の n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 は、各々0または10の整数である。



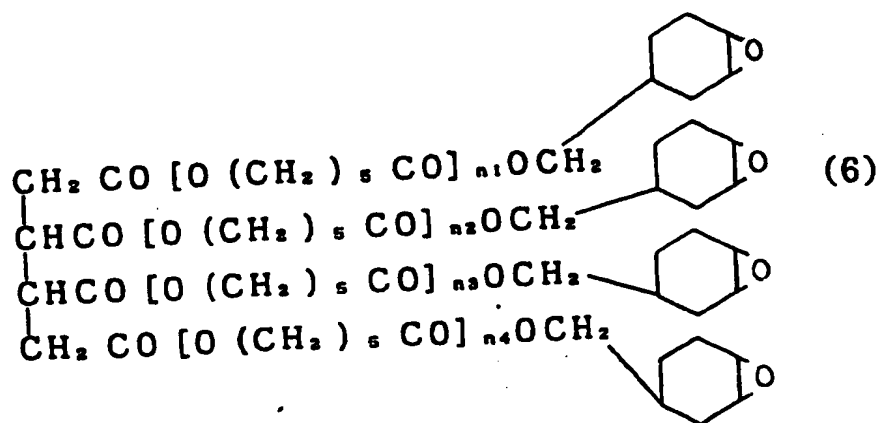
(式中、 b は整数である。ダイセル化学工業(株)製、セロキサイド2080)



[ダイセル化学工業(株)製、セロキサイド3000]



[ダイセル化学工業(株)製の脂環式エポキシ樹脂、エポリッドGT-300]



[ダイセル化学工業(株)製の脂環式エポキシ樹脂、エポリッドGT-400]

多官能カルボン酸類としては、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物など多価カルボン酸誘導体およびこれらの多価カルボン酸を骨格に有するポリマーが挙げられ、具体的にはテレフタル酸、フタル酸、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸などの2価カルボン酸やこれらの無水物、ベンゼントリカルボン酸、シクロヘキサントリカルボン酸、ナフタレントリカルボン酸、ヘキサントリカルボン酸などの3価カルボン酸やこれらの無水物、無水ピロメリット酸、スチレンー無水マレイン酸共重合体やアクリル酸共重合アクリル樹脂、無水マレイン酸変性ポリオレフィンエラストマーなどの各種多官能カルボン酸類を変性したポリマーが挙げられる。

メラミン化合物としては、主にメラミンを直接用いるが、メラミンと多価アルコールを一部縮合したオリゴマーをメラミン化合物として用いることも可能である。

本発明において、ポリラクトンまたはポリラクトン組成物(X)中の水酸基の全モル数に対して、どの程度の硬化剤(Y)を配合し反応させるかによって得られる硬化型ポリラクトン系成形体の物性は大きく異なる。しかし、通常は水酸基の全モル数の10%程度の架橋反応によって、未硬化のものと比較して、機械的強度、耐熱性、耐油性、形状記憶性等の諸物性が大幅に向上し、更に硬化剤(Y)の配合を増すと硬化が進みこの傾向は一層強くなる。硬化の進行に従い、本発明の硬化型ポリラクトン系成形体全体に占めるクロロホルムに溶解しないゲル分量(クロロホルム不溶ゲル分量)が増加する。前記ゲル分量は通常5重量%以上、好ましくは30重量%以上、更に好ましくは50重量%以上である。得られる硬化型ポリラクトン系成形体のクロロホルム不溶ゲル分量は、硬化させる成形温度(反応温度)や時間によっても異なるので、これらを考慮した上で、ゲル分量が5重量%以上となるように硬化剤(Y)の配合量を設定すればよい。

クロロホルム不溶ゲル分量の測定方法は後記の通りである。

本発明に用いるポリラクトンまたはポリラクトン組成物(X)および硬化剤(Y)を予め混合する際において、混合する方法や順序は特に制限されない。ポリラクトン(C)と多価アルコール(D)を予め混合してポリラクトンまたはポリラクトン組成物(X)を調製し、これに硬化剤(Y)を混合して硬化性ポリラクトン系組成物を調製してもよいし、ポリラクトン(C)、多価アルコール(D)および硬化剤(Y)を一時に混合して硬化性ポリラクトン系組成物を調製してもよい。通常は、押出機、ニーダー、スタティックスマキサー等を用いて硬化反応が進行しないように60~100℃未満の温度範囲でポリラクトン(C)、多価アルコール(D)および硬化剤(Y)を溶融混練する方法、および室温でこれら三者をドライブレンドし、そのまま成形に用いる方法が好ましく用いられる。

この予備混合において、成形時における水酸基と硬化剤との反応を促進するための公知反応触媒(多官能イソシアネート類に対してはジブチルスズジラウレート、多官能エポキシ類および多官能カルボン酸類に対しては第3級アミン等の使用が一般的である)の適当量を混合することも可能である。

前記ポリラクトンまたはポリラクトン組成物(X)中の水酸基と硬化剤(Y)との硬化反応は100~250℃、好ましくは150~220℃、更に好ましくは180~200℃の温度範囲で実施する。上記硬化反応は100℃未満では、ほとんど反応しないかまたは反応速度が遅く、非常に長い時間が必要となり、逆に250℃を越えると得られる硬化型ポリラクトン系成形体が着色したり、劣化することもあるため好ましくない。硬化反応時間は0.5~30分、好ましくは1~20分、更に好ましくは2~15分の範囲であり、0.5分未満では硬化反応が不十分であり、逆に30分を上回る場合は、必要以上に時間を費やし、無意味であることから好ましくない。

ブロー成形法やインフレーション成形法、Tダイ法を用いて得られるボトル、

袋、フィルム等の成形品においては、成形中は通常硬化が進行しないかまたは一部のみ進行するので、成形後に再加熱することで上記の硬化反応が達成される。この再加熱の際、袋やフィルムのように互いに熱融着する可能性がある場合は、テフロンシート、離型紙等の支持体を用いるか、気流を発生させて融着を防ぐことが望まれる。

また、圧縮成形法や真空成形法のように、成形時間を長くすることで、硬化反応が実施できる成形装置を用いる場合においては、成形により本発明の硬化型ポリラクトン系成形体を得ることができるが、成形後に再加熱することにより硬化を更に進行させる方法も好ましく採用される。

本発明により得られる硬化型ポリラクトン系成形体はポリラクトンを主体とした組成物からなるものであり、生分解性を示す上、機械的強度、耐熱性、耐油性、耐磨耗性等の諸物性に優れ、更に40～100℃に加熱して軟化状態とした時に外力を加えるとゴム弾性を示しながら変形し、変形したまま冷却固化するとその形状を保つが、外力を加えないで再度加熱し軟化状態とすると初期の形状に復元しようとするいわゆる形状記憶性を有する。従って、これらの性質を利用した各種用途に応用できる。スキー靴、かつら、歯型等の製作時に使用する型取り材料、放射線治療時に患者の頭部等が動かないように固定する放射線治療用患者固定シートやギブスのような医療用材料、自然環境に放置される機会が多いかあるいは再利用が困難な成形体である製品、例えばオストミーバック、創傷包帯剤、包帯具、おむつ、生理用ナプキン、タンポン、紙おむつ、生ゴミ処理袋、身体排泄物用袋、採尿袋、ランドリーバック、医療用廃棄物用容器、農業用フィルム、道路建設等で土砂が崩れないように固定する建設用シート、軍隊で使用する各種容器、農業、肥料用ボトルや袋および中～大型の海外輸出品などに傷や破損が生じないようにする包装用フィルム等の数多くの用途に、生分解性環境放置型製品の成形材料として使用できる。

形状記憶性の利用方法をギブスおよび放射線治療用患者固定シートを例にとり説明する。患部の精巧精密な型を取るため、または患者の頭部を完全に固定するため顔に本発明の硬化型ポリラクトン系成形体であるシートを加熱して軟化させ密着させるが、軟化している時間が短く密着しないで冷却固化してしまったり、あるいは伸ばしすぎてしまった場合、その不具合な部分のみ加熱して局部的に収縮させる必要がある。このような場合に、本発明の硬化型ポリラクトン系成形体からなるこれらシート製品を用いることにより、局部的に再加熱してその部分が一旦元の形状に戻ろうとする性質を利用し、容易に目的を達成できる。

歯形型取り材料について説明すると、型取りに十分な厚みを有する本発明の硬化型ポリラクトン系成形体からなるシートの小片を加熱して軟化させた状態、例えば約60℃で歯の間に挿入し、噛み合わせて冷却し歯形を取ることができる。必要ならば、歯形を取った型を再度加熱し軟化させれば、歯形を取る前のシート小片の形状に戻るなので、再度加熱して軟化して歯形をとることもできる。

なお、本発明における形状記憶性は、例えば下記実施例に示す方法で測定される復元率で表示でき、10%以上もの、特に40%以上のものが好ましい。

以下実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに制限されるものではない。

[実施例1～5]

ポリラクトン (A) として、ポリカプロラクトン (ダイセル化学工業 (株) 製「PCL-H7」、数平均分子量100,000)、架橋性単量体 (B) として、イソホロンジイソシアネート型イソシアヌレート (ヒュルス (株) 製「T1890/100」) およびトリメチロールプロパンを、表-1に記載する配合割合で配合し、東洋精機 (株) 製「ラボプラスミルミキサー」を用い70℃で5分間

熔融混練した。

得られた組成物を、プレス成形機を用い、180℃で20分間、加熱プレスして、厚さ2mmのポリラクトン系架橋成形体としてのシートを得た。このシートの軟化時の外観、軟化時のゴム弾性の有無、およびJIS K6301に準じて60℃（軟化時）の引張特性（引張伸度500%未満）を測定した。それらの結果を表-1に併せて記載した。またこのシートを5mm×4cmに切り抜き、軟化後100%（全長8cm）伸ばし冷却固化した後、再び60℃に加熱して軟化した際に、1分後に何%復元するかを測定し、表-1に復元率として記載した。

[比較例1～3]

比較のために、実施例1～5で使用したPCL-H7単独もしくはトリメチロールプロパンを使用しない配合系で同様な操作からシートを作製し、同様な物性試験を行った。結果を表-1に併せて記載した。

[実施例6～9]

ポリラクトン（A）としてPCL-H7、架橋性単量体（B）としてエチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート（ダイセルUCB（株）製「TMPEOTA」）を表-2に記載する割合で配合し、70℃で5分間熔融混練した。得られた組成物を、プレス成形機を用い180℃で10分間、加熱プレスして、厚さ2mmのシートを得た。

この段階では、まだ架橋反応は進行していなかった。このシートの両面に対し、加速電圧200KV、照射線量10MRadの条件下で電子線照射を行い、実施例1と同様に諸物性を測定した。その結果を表-2に示した。比較のため、TMPEOTAを使用しない場合（比較例4）と35重量部混合した場合（比較例5）においても電子線照射を同条件で行い、同様な方法で物性測定した。結果を表-2に示す。

表-1

	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
組成								
PCL H7	100	100	100	100	100	100	100	100
T1890/100	1	3	5	7.5	10	0	3	7.5
トリメロール [*] ロハン	0.18	0.54	0.9	1.35	1.8	0	0	0
物性								
溶融時外観 ^{*1}	○	○	○	○	○	○	×	×
ゴム弾性 ^{*2}	有	有	有	有	有	無	有 ^{*3}	有
引張強度(kg/cm ²)	0.3	0.5	0.6	0.9	1.0	0.1	2.7	1.4
破断伸度(%)	>500	>500	>500	>500	>500	200	>500	400
復元率(概略%)	80	100	100	100	100	0	90	20

*1 溶融したシートの均一性（ゲル物の有無）を○または×で示した。以下、同じ。

*2 溶融したシートを指で引張り、ゴム弾性の有無を調べた。以下、同じ。

*3 比較例2のものは、復元率はおよそ90%であったものの、ゲル物が有り、シートが均一には復元しない。

表-2

	実施例				比較例	
	6	7	8	9	4	5
組成						
PCL H7	100	100	100	100	100	100
TMPEOTA	0.5	1	2	4	0	35
物性						
溶融時外観	○	○	○	○	○	×
ゴム弾性	有	有	有	有	無	有
引張強度(kg/cm ²)	0.3	0.4	0.5	0.7	0.1	10.5
破断伸度(%)	>500	>500	>500	>500	200	400
復元率(概略%)	100	100	100	100	0	50

[生分解性試験]

上記実施例 7, 9 および比較例 4 で得られたシートの生分解性を J I S K 6 9 5 0 に準拠し、姫路市下水処理汚泥により測定した。結果を図 1 に示す。

図 1 は横軸の試験期間（日数、最長 28 日間）に対する縦軸の分解率（%）をプロットしたものである。実施例 7（図の（a）と（b）および実施例 9（図の（c）と（d）のシートについては各 2 回、比較例 4（図の（e））については 1 回試験した。図 1 から分かるように、本発明のポリラクトン系架橋成形体は、機械的強度、耐熱性等が向上し、また形状記憶性が付与されているにもかかわらず、その生分解性は比較となるポリラクトン自体よりもやや劣る程度であり、環境に放置されても充分生分解されるものと認められる。

[実施例10～19, 比較例6]

ポリラクトン (A) としてポリカプロラクトン (ダイセル化学工業 (株) 製「PCL-H7」、数平均分子量100,000および同社製「PCL-H5」、数平均分子量50,000)、架橋性単量体 (B) として、トリス (アクリロキシエチル) イソシアヌレート (日立化成 (株) 製、「ファンクリルFA-731A」)、核剤として微粒径シリカ (日本アエロジル (株) 製「アエロジル#200」) を、表-3に記載する配合割合で混合し、二軸押出機を用いて樹脂温度100℃で熔融混練し、ペレットとした。

得られたペレットを40℃で5時間乾燥し、T-ダイ型押出機を用いてシート化し、厚み1.9mmのシートを得た。この段階では、まだ架橋反応は進行していなかった。

このシートを10枚重ね、加速電圧5,000KV、照射線量2Mradの条件下で電子線照射を実施した。照射を終えた各シートのついて実施例1と同様に諸物性を測定したが、積層された10枚の各シートは何れも同様な物性を示した。なお、表-3はシート10枚の平均物性を示す。

比較例6として、架橋性単量体 (B) を用いないものについても、同様な操作により熔融混練、シート化、電子線照射を行い、同様な物性試験を行った。結果を表-3に示す。

(実施例 21～25)

表-4に記載する割合で、ポリラクトン (C) として「PCL H4」(ダイセル化学工業 (株) 製ポリカプロラクトン、数平均分子量 40,000、1 g 当たりの水酸基モル数 5×10^{-5} モル)、多価アルコール (D) として「PCL 312」(ダイセル化学工業 (株) 製、数平均分子量 1,200、3 官能ポリカプロラクトン、1 g 当たりの水酸基モル数 2.5×10^{-3} モル) および硬化剤 (Y) として多官能イソシアネート類であるイソホロンジイソシアネート (IPDI) 型イソシアヌレート「T1890/100」(ヒュルス (株) 製) を東洋精機 (株) 製「ラボプラスミルミキサー」を用い 70℃ で 3 分間混合した。

この際、IPDI 型イソシアヌレートは粉碎した微粉末を用い、70℃ では溶融しないでポリカプロラクトン中に均一に分散した。この混合した樹脂組成物をペレット状態に切断し、KOTAKI 製圧縮成形機「K825」を用い、180℃ で 30 分間プレスした。冷却後 20 cm × 20 cm × 2 mm のシートとして取り出した。得られたシートから 1 cm × 5 cm (厚さ 2 mm) の短冊状シートを切り出し、下記の評価を行い、結果を表-4 に併せて記載した。

表-4

	実施例					比較例
	21	22	23	24	25	7
PCL H4	100	100	96	90	80	100
PCL 312	-	-	4	10	20	-
IPDI 型 イソシアネート	1	5	5	8	12	-
ゲル化度(重量%)	16	47	83	95	98	0
復元率(%)	60	100	100	100	破断	0

(実施例26～28)

表－5に記載する割合で、ポリラクトン（C）として、トリメチロールプロパンを開始剤として用いたポリカプロラクトン（数平均分子量85,000、1g当たりの水酸基モル数 3.5×10^{-5} モル）、硬化剤（Y）として、多官能エポキシ類の「エポリドGT-300」（ダイセル化学工業（株）製、脂環式エポキシ樹脂）、多官能カルボン酸類として無水コハク酸を東洋精機（株）製「ラボプラストミルミキサー」を用い、70℃で3分間混合した。その後、実施例21～25と同様の操作を行い、短冊状シートを作製し、同様の評価を行い、結果を表－5に記載した。

表－5

	実施例			比較例
	26	27	28	8
ポリカプロラクトン	95	90	80	100
エポリドGT300	1.5	5	15	－
無水コハク酸	0.3	1	3	－
ゲル化度(重量%)	35	90	99	0
復元率(%)	85	100	100	0

(比較例7, 8)

比較例のため、実施例21～25および実施例26～28で用いた「PCLH4」およびトリメチロールプロパンを開始剤として用いたポリカプロラクトンを、各々硬化剤（Y）を用いることなしに、単独でシート化し、上記実施例と同様の評価を行ったが、いずれもクロロホルムに完全に溶解するためゲル化度は0%および復元性も全く示さなかった。

産業上の利用可能性

本発明により提供されるポリラクトン系架橋成形体は、生分解性を有し、機械的強度、耐熱性、耐油性、耐磨耗性等の諸物性に優れ、かつ形状記憶性を有するので、医療用材料、自然環境に放置される機会が多いかあるいは再利用が困難な製品である各種環境放置型成形体に応用することが出来る。

また本発明により提供される架橋型ポリラクトン系成形体は、生分解性を有し、機械的強度、耐熱性、耐油性、耐磨耗性等の諸物性に優れ、かつ形状記憶性を有するので、医療用材料、自然環境に放置される機会が多いかあるいは再利用が困難な各種製品に応用することが出来る。

図面の簡単な説明

図1は実施例7、9および比較例4の生分解性の測定結果を示す。

請求の範囲

1. 数平均分子量が10,000～300,000の範囲にあるポリラクトン(A)100重量部に対して、活性エネルギー線の照射によりまたは加熱によりポリラクトン(A)の分子鎖を拘束できる架橋性単量体(B)0.1～30重量部を配合してなる架橋性ポリラクトン系組成物。
2. 架橋性単量体(B)が多官能アクリル系単量体(B₁)、多官能イソシアネートと多官能アルコールの混合単量体(B₂)、および多官能イソシアネートと多官能アミンの混合単量体(B₃)の群から選択されることを特徴とする請求項1記載の架橋性ポリラクトン系組成物。
3. 請求項1または2記載の架橋性ポリラクトン系組成物を架橋しない温度で熔融して成形した後、活性エネルギー線の照射によりまたは加熱により架橋することを特徴とするポリラクトン系架橋成形体の製造方法。
4. 加熱による架橋が温度120～250℃で行われる請求項3記載のポリラクトン系架橋成形体の製造方法。
5. 請求項1または2記載の架橋性ポリラクトン系組成物を架橋しない温度で熔融して成形した後、活性エネルギー線の照射によりまたは加熱により架橋して得られるポリラクトン系架橋成形体。
6. 復元率が80%以上である請求項5記載のポリラクトン系架橋成形体。
7. 放射線治療用患者固定シートである請求項5記載のポリラクトン系架橋成形体。
8. かつら製作用型取り材料である請求項5記載のポリラクトン系架橋成形体。
9. 歯型型取り材料である請求項5記載のポリラクトン系架橋成形体。
10. ギブス用テープまたはシートである請求項5記載のポリラクトン系架橋成形体。
11. 生分解性環境放置型成形体である請求項5記載のポリラクトン系架橋

成形体。

12. 数平均分子量が10,000~200,000、1g当たりの水酸基モル数が 1×10^{-5} ~ 5×10^{-4} モルの範囲にあるポリラクトン(C)20~100重量%と数平均分子量が10,000未満である多価アルコール(D)0~80重量%((C)と(D)の合計は100重量%)とからなるポリラクトンまたはポリラクトン組成物(X)、および、多官能イソシアネート類、多官能エポキシ類、多官能カルボン酸類およびメラミン化合物から選択される1種以上の硬化剤(Y)、とからなる硬化性ポリラクトン系組成物。

13. 硬化剤(Y)の配合量が、硬化性ポリラクトン系組成物を100~250℃に加熱して成形した硬化型ポリラクトン系成形体のクロロホルム不溶ゲル成分量が5重量%以上となる量である請求項12記載の硬化性ポリラクトン系組成物。

14. 請求項12または13記載の硬化性ポリラクトン系組成物を温度範囲100~250℃で成形することを特徴とする硬化型ポリラクトン系成形体の製造方法。

15. 請求項12または13記載の硬化性ポリラクトン系組成物を温度範囲100~250℃で硬化させながら成形することを特徴とする硬化型ポリラクトン系成形体の製造方法。

16. 請求項12または13記載の硬化性ポリラクトン系組成物を温度範囲100~250℃で硬化させないでまたは一部硬化させて成形し、得られた未硬化成形体を100~250℃に再加熱することを特徴とする硬化型ポリラクトン系成形体の製造方法。

17. 成形体が圧縮成形法によるシートであるかまたは真空成形法によるボトルである請求項15記載の硬化型ポリラクトン系成形体の製造方法。

18. 成形体がインフレーション成形法またはTダイ成形法によるフィルムであるか、ブロー成形法によるボトルであり、再加熱が前記フィルムまたはボトル同士が熱融着させないような支持体を用いるものである請求項16記載の硬化

型ポリラクトン系成形体の製造方法。

19. 請求項14記載の硬化型ポリラクトン系成形体の製造方法により得られた硬化型ポリラクトン系成形体を温度範囲100～250℃で再加熱することを特徴とする硬化型ポリラクトン系成形体の製造方法。

20. 請求項12または13記載の硬化性ポリラクトン系組成物を温度範囲100～250℃で成形して得られる硬化型ポリラクトン系成形体。

21. 請求項12または13記載の硬化性ポリラクトン系組成物を成形し、得られた成形体を温度範囲100～250℃で再加熱して得られる硬化型ポリラクトン系成形体。

22. クロロホルム不溶ゲル成分量が30重量%を上回ることを特徴とする請求項20記載の硬化型ポリラクトン系成形体。

23. クロロホルム不溶ゲル成分量が30重量%を上回ることを特徴とする請求項21記載の硬化型ポリラクトン系成形体。

24. 復元率が60%以上である請求項20記載の硬化型ポリラクトン系成形体。

25. 放射線治療用患者固定シートである請求項20記載の硬化型ポリラクトン系成形体。

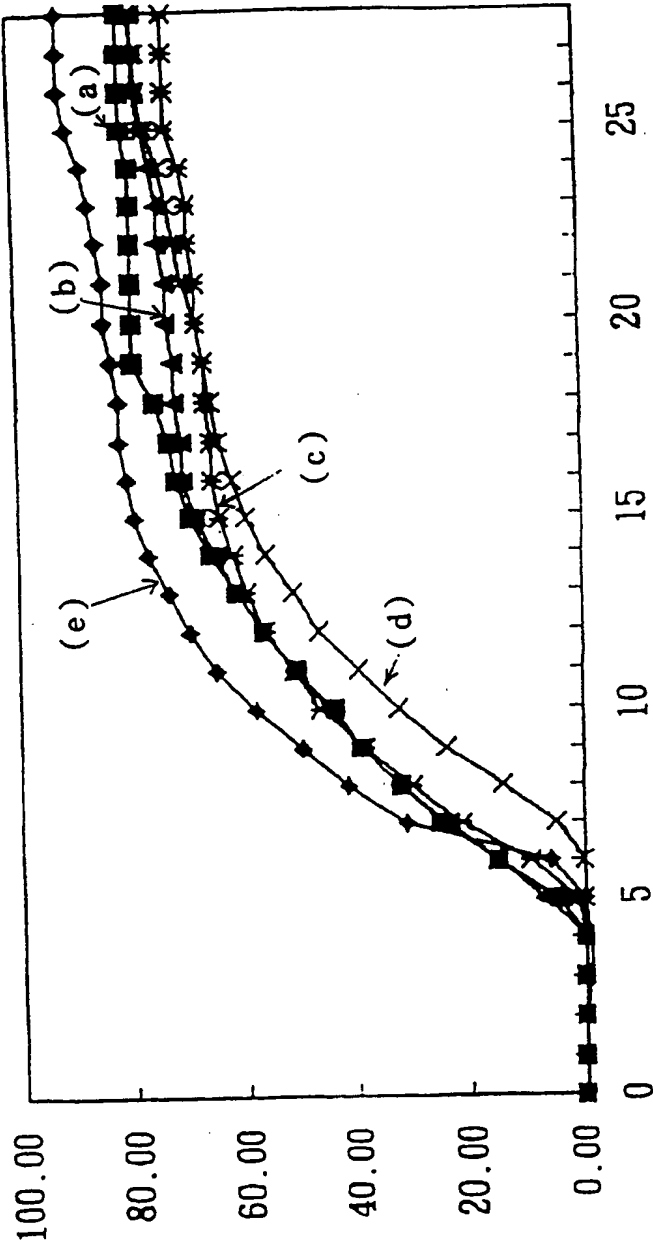
26. かつら製作用型取り材料である請求項20記載の硬化型ポリラクトン系成形体。

27. 歯形型取り材料である請求項20記載の硬化型ポリラクトン系成形体。

28. ギブス用テープまたはシートである請求項20記載の硬化型ポリラクトン系成形体。

図面

図1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01920

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08L67/04, C08K5/00, C08G63/91, 59/40, 18/42, C08F2/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08L67/04, C08K5/00, C08G63/91, 59/40, 18/42, C08F2/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 60-215018, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), October 28, 1985 (28. 10. 85), Claim; page 2, lower left column, line 17 to lower right column, line 5 (Family: none)	1-3, 6, 8, 11
X	JP, 60-120716, A (Union Carbide Corp.), June 28, 1985 (28. 06. 85), Claim & US, 4629779, A & US, 4725653, A	1-3, 6, 11-13
X	JP, 5-279445, A (Showa Highpolymer Co., Ltd.), October 26, 1993 (26. 10. 93), Claim; paragraph 11 (Family: none)	1-4, 6, 11, 12-15, 17, 18
A	JP, 61-241354, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), October 27, 1986 (27. 10. 86), Claim (Family: none)	1 - 28

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

October 7, 1996 (07. 10. 96)

Date of mailing of the international search report

October 15, 1996 (15. 10. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl6 C08L67/04、C08K5/00、C08G63/91、59/40、18/42
C08F2/44

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl6 C08L67/04、C08K5/00、C08G63/91、59/40、18/42
C08F2/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 60-215018, A (ダイセル化学工業株式会社) 28. 10月. 1985 (28. 10. 85) 特許請求の範囲、第2頁左下欄17行~右下欄第5行 (ファミリーなし)	1-3、6、8、 11
X	JP, 60-120716, A (ユニオン、カーバイド、コーポレーション) 28. 6月. 1985 (28. 06. 85) 特許請求の範囲 &US, 4629779, A&US, 4725653, A	1-3、6、11 -13
X	JP, 5-279445, A (昭和高分子株式会社) 26. 10月. 1993 (26. 10. 93) 特許請求の範囲、段落11	1-4、6、11 12-15 17、18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 10. 96

国際調査報告の発送日

15.10.96

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 健史

印

4 J 8933

電話番号 03-3581-1101 内線 3459

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	(ファミリーなし) JP, 61-241354, A (ダイセル化学工業株式会社) 27. 10月. 1986 (27. 10. 86) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-28